

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER**Publication number:** JP7118175**Publication date:** 1995-05-09**Inventor:** KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

- international: *B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02; C08F4/69; C08F4/78; C08F8/04; C08F10/00; C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/02; B01J31/14; C07C2/30; C08F4/78; C08F8/04; C08F10/00*

- European:**Application number:** JP19930290056 19931026**Priority number(s):** JP19930290056 19931026[Report a data error here](#)**Abstract of JP7118175**

PURPOSE:To provide a process for the production of an alpha-olefin oligomer on an industrial scale at a low cost, capable of producing an alpha-olefin oligomer such as 1-hexene in high yield and selectivity and effective for reducing the cost of solvent. **CONSTITUTION:**An alpha-olefin oligomer is produced by using a chromium-based catalyst. A catalyst system consisting of a combination of at least a chromium compound with an amine or a metal amide and an alkylaluminum compound is used as the chromium-based catalyst, an alpha-olefin is oligomerized in a saturated hydrocarbon solvent in the presence of the catalyst system at ≤ 70 deg.C, the by-produced polymer is separated and removed from the obtained reaction liquid, a part of the obtained alpha-olefin oligomer is hydrogenated to a saturated hydrocarbon and the saturated hydrocarbon is circulated to the polymerization reaction system.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118175

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>           | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 11/02                       |       | 9280-4H |     |        |
| B 0 1 J 31/14                       | X     | 8017-4G |     |        |
| C 0 7 C 2/30                        |       |         |     |        |
| C 0 8 F 4/78                        | M F G |         |     |        |
| 8/04                                | M G B |         |     |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く |       |         |     |        |

|           |                  |          |                                             |
|-----------|------------------|----------|---------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-290056      | (71) 出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)10月26日 | (72) 発明者 | 川島 理一郎<br>岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成<br>株式会社水島工場内 |
|           |                  | (72) 発明者 | 中村 宏文<br>岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成<br>株式会社水島工場内  |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 岡田 数彦                                   |

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが出来、しかも、溶媒コストの低減を図った工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、飽和炭化水素溶媒中、70℃以下の反応温度で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、得られた反応液から副生ポリマーを分離除去した後、得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、飽和炭化水素溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、得られた反応液から副生ポリマーを分離除去した後、得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】  $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、得られた反応液から副生ポリマーを分離除去した後、炭素数4～6の留分と炭素数8以上の留分とに蒸留分離し、炭素数8以上の留分を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環する請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、低重合反応にて得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環することにより、特に、溶媒コストの低減を図った工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 $\text{MX}_n$ で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物(M)とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低

下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0005】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが出来、しかも、溶媒コストの低減を図った工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒と溶媒を使用し、特定の条件で重合を行うことにより、高収率かつ高選択率で $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが出来、しかも、得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環することにより、溶媒コストの低減を図ることが出来るとの知見を得た。

【0007】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、飽和炭化水素溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、得られた反応液から副生ポリマーを分離除去した後、得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高選択率で $\alpha$ -オレフィン低重合物体製造するため、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、本発明の好ましい態様においては、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる。

【0009】本発明で使用するクロム化合物は、一般式 $\text{CrX}_n$ で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0010】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基として

は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラール基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、

チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様に従い、後述する特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題を回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

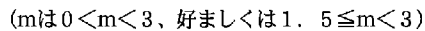
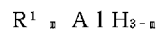
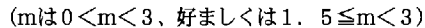
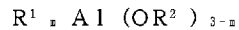
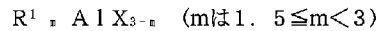
【0020】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIB族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0021】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が\*



【0023】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 $m$ は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は  $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0024】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※



【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0027】本発明においては、先ず、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶解させることなく分離除去して $\alpha$ -オレフィン低重合体を回収する。

【0028】クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常  $0.1 \times 10^{-3} \sim 5$  g、好ましくは  $1.0 \times 10^{-3} \sim 2$  gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常  $0.1$  mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 $5$  mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常  $50$  mmolである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1g当たり、

\*好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

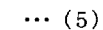
【化1】



※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の  $R^1$ 、Xおよび  $R^2$  の意義は前記と同じである。

【0025】

【化2】



通常  $0.001$  当量以上であり、好ましくは  $0.005 \sim 1.000$  当量、更に好ましくは  $0.01 \sim 1.00$  当量の範囲とされる。

【0029】本発明においては、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることが好ましい。斯かる接触態様によれば、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0030】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液に $\alpha$ -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法(3)クロム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルア

ルミニウム化合物および $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時かつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0031】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0032】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合には $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0033】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で生成するアルキルクロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0034】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0035】先ず、本発明においては、飽和炭化水素溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行う。溶媒として、飽和炭化水素の代わりに、オレフィン等の不飽和炭化水素を使用した場合は、溶媒自体が低重合反応して無駄に消費される。これに対し、飽和炭化水素溶媒は、低重合反応に不活性であるため、上記の様な問題は生じない。

【0036】飽和炭化水素溶媒としては、特に制限はされないが、通常は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素が使用される。沸点などを考慮した取扱性の観点から、好ましい溶媒は、炭素数8以上の直鎖状飽和炭化水素である。

【0037】本発明において、低重合は、70℃以下の反応温度で行うことが好ましい。反応温度が70℃を超える場合は、副生ポリマーがフィルム状になったり又は溶媒中に溶解し、副生ポリマーの分離が困難となる。反応温度としては、0～60℃の範囲が特に好ましい。一

方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0038】次いで、本発明においては、得られた反応液から副生ポリマーを分離除去する。すなわち、反応液中の副生ポリマーは、溶融させることなく分離除去される。副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置、例えば、濾過機、遠心分離機などによって行われる。

【0039】次いで、本発明においては、得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の一部を水添処理して飽和炭化水素に変換し、当該飽和炭化水素を重合反応系に循環する。 $\alpha$ -オレフィン低重合体の回収は、蒸留手段により、各留分毎に行われる。また、同時に回収された反応溶媒は、重合反応系に循環される。水添処理に供する $\alpha$ -オレフィン低重合体の留分としては、特に制限はされないが、炭素数4～6の留分と炭素数8以上の留分とに蒸留分離し、炭素数8以上の留分を水添処理に供するのが好ましい。

【0040】水添処理に供する $\alpha$ -オレフィン低重合体の量は、重合反応、副生ポリマーの分離除去および蒸留の各工程で損失した量見合いで十分である。そして、上記の好ましい態様に従い、炭素数8以上の $\alpha$ -オレフィン低重合体を水添処理に供する場合、本発明の重合反応においては、炭素数8以上の $\alpha$ -オレフィン低重合体の生成量は比較的少量であるため、その全量を水添反応に供するならば、反応溶媒の損失に見合う量の飽和炭化水素を得ることが出来る。

【0041】 $\alpha$ -オレフィン低重合体の水添処理は、当該低重合体に含有されている $\alpha$ -オレフィンを飽和炭化水素に変換するために行われるが、水添処理の条件としては、公知の水添処理条件を採用することが出来る。例えば、 $\gamma$ -アルミナに担持された白金系触媒を使用し、反応温度30～150℃、圧力10～70kg/cm<sup>2</sup>の条件下に $\alpha$ -オレフィン低重合体を水添処理する。但し、水添処理条件は、上記の条件に限定されない。

【0042】一方、他の $\alpha$ -オレフィン低重合体、例えば、炭素数4～6の $\alpha$ -オレフィン低重合体は、更に蒸留精製されて高純度の目的成分として回収される。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4 リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた攪拌機を取り付けておいた。オクタン (n 体 90 %、i 体 10 %) ( 980ml)、ピロール (1. 244mmφ) のオクタン溶液、トリエチルアルミニウム (8. 000mmφ) のオクタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にオクタンにて溶液化したクロム(III) 2-エチルヘキサノエート (200mg、0. 420mmφ) を仕込んだ。オクタンの全体量は1リットルであった。

【0045】 先ず、オートクレーブを40℃に加熱し、次いで、40℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm<sup>2</sup> となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm<sup>2</sup> に、温度を40℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー (主としてポリエチレン) を分離除去して反応液を回収した。反応液中のα-オレフィン低重合\*

\* 体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した (実施例1A)。

【0046】 次いで、反応液を蒸留し、オクタン留分、炭素数4~6の留分、炭素数8以上の各留分に分離し、炭素数8以上の留分を水添処理に供した。水添処理は、γ-アルミナに担持された白金系触媒を使用し、反応温度90℃、圧力40kg/cm<sup>2</sup> の条件で行った。水添物のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した (実施例1A)。

【0047】 次いで、上記のオクタン留分と水添物とを重合反応系に循環し、同一条件に反応を繰り返し行った。当該反応における溶媒組成は、全オクタン/C<sub>10-20</sub> の重量比で98. 9/1. 1であった。反応液中のα-オレフィン低重合体および上記の水添物のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した (実施例1B)。表中、溶媒種類の「OCT」はオクタンを表し、触媒効率の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム・Hrである。

【0048】

【表1】

|                                   | 実 施 例  |                                       |
|-----------------------------------|--------|---------------------------------------|
|                                   | 1 A    | 1 B                                   |
| 溶媒種類 (量:L)                        | OCT(1) | OCT/C <sub>10-20</sub> (98.9/1.1) (1) |
| 反応温度 (℃)                          | 60     | 60                                    |
| エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )       | 35     | 35                                    |
| 反応時間 (Hr)                         | 1.0    | 1.0                                   |
| <生成物量 (g) >                       | 107.9  | 105.1                                 |
| <組成分布 (wt%) >                     |        |                                       |
| C <sub>4</sub>                    | 13.7   | 12.0                                  |
| C <sub>6</sub> 全体                 | 75.7   | 75.5                                  |
| C <sub>6</sub> 中の1-hexen 含量 (wt%) | 95.9   | 95.5                                  |
| C <sub>8</sub>                    | 2.9    | 3.8                                   |
| C <sub>10-20</sub>                | 7.3    | 8.3                                   |
| C <sub>22-30</sub>                | 0      | 0                                     |
| Wax                               | 0      | 0                                     |
| <水添物組成分布>                         |        |                                       |
| C <sub>8</sub>                    | 28.0   | —                                     |
| C <sub>10-20</sub>                | 72.0   | —                                     |
| <PE>                              | 0.4    | 0.4                                   |
| <触媒効率>                            | 540    | 536                                   |
| <触媒活性>                            | 5189   | 5151                                  |

【0049】

【発明の効果】 以上説明した本発明によれば、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等のα-オレフィン低重合体を製造することが出来、しかも、溶媒コストの低減を図

った工業的有利なα-オレフィン低重合体の製造方法が提供される。よって、本発明の工業的価値は顕著である。

(7)

特開平7-118175

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 F 10/00

// C 0 7 B 61/00

3 0 0